

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-261253

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 1/68

識別記号

3 1 1  
3 3 1

庁内整理番号

7267-2H  
7267-2H

③ 公開 昭和63年(1988)10月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物

⑰ 特 願 昭62-96008

⑱ 出 願 昭62(1987)4月17日

⑲ 発 明 者 土 屋 勝 則 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内  
⑲ 発 明 者 藤 井 正 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
山崎工場内  
⑲ 発 明 者 塚 田 勝 重 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内  
⑲ 発 明 者 菅 沢 昇 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社  
茨城研究所内  
⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. (a) ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを、酸当量/エポキシ当量比が0.1~0.98の範囲で付加反応させて得られる不飽和化合物の2級水酸基に、1価のイソシアナートを、イソシアナート当量/水酸基当量比が0.1~1.2の範囲で反応させて得られる光重合性不飽和化合物、  
(b) 活性光により遊離ラジカルを生成する増感剤および/または増感剤系、  
(c) 疎水化微粒状充填剤、  
(d) 有機粘土および/または疎水化超微粒状シリカ、  
(e) シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種ならびに  
(f) エポキシ樹脂硬化剤、  
を含有してなる感光性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は感光性樹脂組成物に関し、特に印刷配線板製造、金属精密加工等に使用し得る保護膜形成用の感光性樹脂組成物に関する。

## (従来の技術)

従来、印刷配線板業界において、ソルダマスク、化学めっき用レジスト等に使用可能な優れた特性を有する感光性樹脂組成物が知られている。ソルダマスクの主な目的は、半田付け時の半田付け領域を限定し、半田ブリッジ等を防ぐこと、裸の銅導体の腐食を防止すること、および長期にわたって導体間の電気絶縁性を保持することである。通常ソルダマスクとしては、エポキシ樹脂、アミノプラスチック樹脂等の熱硬化性樹脂を主成分とするもの(印刷マスク)が用いられる。

しかし、近年、印刷配線板の配線密度が高まり、また導体間の電気絶縁性の要求も厳しくなり、これに用いるソルダマスクも厚膜で寸法精度の優れたものが要求されるようになり、スクリーン印刷方式のものでは対処できなくなっている。

そこで写真法（像状露光に続く現像により画像形成）による厚膜（通常導体上15 $\mu$ mが望まれている）で、寸法精度の優れた高信頼性のソルダマスクを形成する感光性樹脂組成物の出現が望まれている。

従来、ソルダマスク形成用感光性樹脂組成物としては、（１）アクリル系ポリマおよび光重合性モノマを主成分とする感光性樹脂組成物（特開昭53-56018号公報、特開昭54-1018号公報等）、（２）光反応性が付与されたエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤を主成分とする感光性樹脂組成物（特開昭52-37996号公報、特開昭58-62636号公報等）等が知られている。

しかしながら、（１）の感光性樹脂組成物は、配線回路上、回路コーナ部、スルーホールランド部およびランドコーナ部に均一な厚さの被膜を形成することができるが、フィルム性付与のためアクリル系ポリマを多量に使用しており、硬化被膜の耐熱性が充分でないという問題がある。一方、

（２）の感光性樹脂組成物は、エポキシ樹脂をベースとしており、硬化被膜の耐熱性には優れているが、配線回路上、回路コーナ部、スルーホールランド部およびランドコーナ部に形成される被膜が薄く、半田耐熱性、電気絶縁性等の保護被膜としての性能が充分でないという問題がある。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明の目的は、配線回路およびスルーホールが形成された配線板に対して、均一な膜厚を形成し、保護被膜として優れた性能をもち、かつ経時安定性の優れた感光性樹脂組成物を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らは鋭意研究を進めた結果、配線回路上、回路コーナ部、スルーホールランド部およびランドコーナ部の被膜が薄くなる現象は感光性樹脂組成物に揺変性を付与することで防止でき、その揺変性は有機粘土および／または疎水性超微粒状シリカを用いることにより得られ、さらに耐熱性の優れたエポキシ樹脂をベースとした感光性樹

3

脂組成物に揺変性を付与すると組成物中のエポキシ樹脂硬化剤の存在で急速に揺変性を失い、経時安定性に問題を生じるが、疎水性微粒状充填剤ならびにシラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種を含有させることにより経時安定性のよい揺変性が付与できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、（a）ノボラック型エポキシ樹脂と、不飽和カルボン酸とを、酸当量／エポキシ当量比が0.1～0.98の範囲で付加反応させて得られる不飽和化合物の2級水酸基に、1価のイソシアナートを、イソシアナート当量／水酸基当量比が0.1～1.2の範囲で反応させて得られる光重合性不飽和化合物、（b）活性光により遊離ラジカルを生成する増感剤および／または増感剤系、（c）疎水化微粒状充填剤、（d）有機粘土および／または疎水化超微粒状シリカ、（e）シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種ならびに（f）エポキシ樹脂硬化剤を含有してなる感光性樹脂組成物

5

に関する。

本発明の感光性樹脂組成物に含有される光重合性不飽和化合物（a）は、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを、酸当量／エポキシ当量比が0.1～0.98の範囲で付加反応させて得られる不飽和化合物の2級水酸基に、1価のイソシアナートを、イソシアナート当量／水酸基当量比が0.1～1.2の範囲で反応させて得られる。

本発明に用いられるノボラック型エポキシ樹脂は、例えばオルソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロヒドリンを反応させて得られるもので、商業的にも入手可能である。

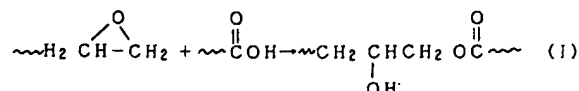
例えばチバ・ガイギー社製、アララグイトECN1299（軟化点99℃、エポキシ当量230）、ECN1280（軟化点80℃、エポキシ当量230）、ECN1273（軟化点73℃、エポキシ当量230）、日本化薬社製 EOCN1

6

04 (軟化点90~100℃、エポキシ当量225~245)、EOCN103 (軟化点80~90℃、エポキシ当量215~235)、EOCN102 (軟化点70~80℃、エポキシ当量215~235)、EOCN101 (軟化点65~69℃、エポキシ当量205~225)等のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、シェル社製、エピコート154 (エポキシ当量176~181)、ダウケミカル社製、DEN431 (エポキシ当量172~179)、DEN438 (エポキシ当量175~182)、東都化成社製、YDPN-638 (エポキシ当量170~190)、YDPN-601 (エポキシ当量180~220)、YDPN-602 (エポキシ当量180~220)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬社製、BREN (エポキシ当量270~300、臭素含有量35~37%、軟化点80~90℃)等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\beta$ -フリルアクリル酸、 $\beta$ -スチリルアクリル酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

本発明において、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応は下式(1)

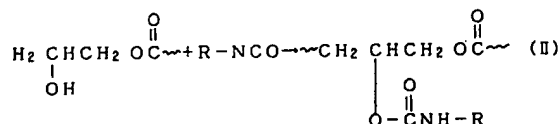


に示すようであり、酸当量/エポキシ当量比が0.1~0.98の範囲で常法により行われる。例えば前記ノボラック型エポキシ樹脂をメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン等の不活性有機溶剤に溶解し、触媒としてトリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の3級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩などを、まだ重合

7

禁止剤としてハイドロキノン、p-メトキシフェノール等を用い、70~110℃で、前記不飽和カルボン酸と上記の当量比の範囲で攪拌反応させることにより、不飽和化合物が得られる。酸当量/エポキシ当量比が0.1未満ではイメージ露光後の現像処理により光硬化被膜が膨潤しやすく、0.98を越えると硬化被膜の密着性、耐熱性等が低下する。

さらに、上記ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応で得られる不飽和化合物の2級水酸基に対する1価のイソシアナートの反応は下式(II)



に示すようであり、イソシアナート当量/水酸基当量比が0.1~1.2の範囲で常法により行われる。例えば、前記不飽和化合物にジブチルチンジラウ

8

レート、ジブチルチンジ-2-エチルヘキソエート等のウレタン化触媒を添加し、上記当量比の範囲で1価のイソシアナートを50~110℃で攪拌反応させることにより、光重合性不飽和化合物(a)が得られる。このような反応条件下ではウレタン結合とエポキシ基との反応、不飽和結合の熱重合等の副反応を防止することができ、その結果ゲル状物を生成させることなく、光重合性不飽和化合物(a)を得ることができる。

1価のイソシアナートとしては、エチルイソシアナート、n-ブチルイソシアナート、オクタデシルイソシアナート等の脂肪族イソシアナート、フェニルイソシアナート等の芳香族イソシアナート、イソシアナートエチルメタクリレート等が挙げられる。イソシアナート当量/水酸基当量比が0.1未満では、1,1,1-トリクロロエタン等の難燃性有機溶剤による現像が困難となり、また本発明の感光性樹脂組成物の必須成分(e)であるシラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤と室温で速やかに反応し、これら

9

—547—

10

カップリング剤に期待される無機充填剤との反応が減少する。またイソシアナート当量/水酸基当量比が1.2を越えると、反応時にゲル化しやすく、また耐熱性等の特性が低下する。

反応後、メタノール、エタノール、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の1級アルコールを用いて、残存する1価のイソシアナートをウレタン化し、失活させることが、安全性および保存安定性向上の点から望ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分(b)として活性光により遊離ラジカルを生成する増感剤および/または増感剤系を含有する。

増感剤としては、置換または非置換の多核キノン類、例えば、2-エチルアントラキノ、2-ヒープチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ等、ジアセチルベンジル等のケトアルドニル化合物、ベンゾイン、ピバロン等の $\alpha$ -ケトアルドニルアルコール類およびエーテル類、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイ

ン類、例えば $\alpha$ -フェニルベンゾイン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノン等、ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジアルキルアミノベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-エチルチオキサントン等のチオキサントン類が挙げられ、これらは単独または2種以上組み合わせ使用してもよい。

増感剤系としては、例えば2, 4, 5-トリアルリミダゾール二量体と、2-メルカプトベンゾキナゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン等との組み合わせが挙げられる。またそれ自体で光開始性はないが、前記物質と組み合わせることで用いることにより全体として光開始性能のより良好な増感剤系となるような添加剤、例えば、ベンゾフェノンに対するトリエタノールアミン等の3級アミン、チオキサントン類に対するジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N-メチルジエタ

1 1

ールアミン、ビスエチルアミノベンゾフェノン等を用いることもできる。

増感剤および/または増感剤系(b)は、解像度および半田耐熱性の点から光重合性不飽和化合物(a)100重量部に対して0.1~30重量部の範囲で含有されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分(c)として疎水化微粒状充填剤を含有する。

疎水化微粒状充填剤(c)とは、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種で乾式または湿式で常法により微粒状充填剤の表面を処理したものをいう。

微粒状充填剤としては、例えばタルク、シリカ、酸化チタン、クレイ、炭酸カルシウム、含水珪酸、水酸化アルミニウム、アルミナ、硫酸バリウム、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、マイカ粉、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム等が挙げられる。微粒状充填剤の粒径は、解像度、硬化被膜の密着性等の低下防止の点から、好ましくは0.01~10 $\mu$ m、より好ましくは0.01~1.5 $\mu$ m

1 3

—548—

1 2

である。

微粒状充填剤の表面を処理するシラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤としては、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\delta$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシメチルジメトキシシラン、 $\delta$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\delta$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラ等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジ

1 4

オクチルホスファイト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホスファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル) ビス (ジトリデシル) ホスファイト チタネート、ビス (ジオクチルバイロホスフェート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチルバイロホスフェート) エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。これらのカップリング剤は単独でまたは2種以上組み合わせる用いられる。

疎水化微粒状充填剤 (c) は解像度および半田耐熱性の点から光重合性不飽和化合物 (a) 100重量部に対して3~100重量部の範囲で含有されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分 (d) として有機粘土および/または疎水化超微粒状シリカを含有する。

有機粘土とは、親水性のス멕タイト粘度を第4級アンモニウム複合体などのようなカチオン錯塩と反応させ、親有機性に変性したス멕タイト粘土であり、剪断力、湿潤および化学活性剤によって揺変性を発生するものをいう。例として、ベントン (BENTONE、NL Chemicals / NL Industries, Inc 社製、商品名) またはクレイトン (CLAYTONE、Southern Clay Products 社製、商品名) の各シリーズ品が挙げられる。

疎水化超微粒状シリカとは、シリカ表面にあるシラノール基を、カップリング剤等と反応させて、疎水化した超微粒状シリカであり、疎水化度がメタノールウェットビリティ法で約30~70で、液体媒体中において顆粒につながった粒子が十分な分散作用によって三次元的な網の目構造を形成して揺変性を発生するものをいう。なお、超微粒状シリカは平均粒径が数~数十 $\mu\text{m}$ の球状の粒子がいくつか凝集して、アエロゾルを形成している無定形のシリカである。疎水化超微粒状シリカの例としては、アエロジルR812 (アエロジル3

15

00をヘキサメチルジシラザンで疎水化、日本アエロジル社製)、アエロジルR805 (アエロジル200をオクチルトリメトキシシランで疎水化、日本アエロジル社製)、アエロジルR202 (アエロジル150をシリコンオイルで疎水化、日本アエロジル社製) 等が挙げられる。

これらは単独でまたは2種以上組み合わせる使用することができる。これらの添加量は特に限定されないが被膜形成作業上、感光性樹脂組成物100重量部に対して0.2~3重量部の範囲で含有されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分 (e) としてシラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種を含有する。

シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤としては、前述した微粒状充填剤 (c) を疎水化するために使用したシラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤を使用することができる。

これらカップリング剤の添加量は、特に限定さ

16

れないが、揺変性の経時安定性の点から疎水化微粒状充填剤 (c) 100重量部に対して0.1~5重量部の範囲で含有されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分 (f) としてエポキシ樹脂硬化剤を含有する。エポキシ樹脂硬化剤 (f) としては、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[(2'-ウンデシル-イミダゾール-II)]-エチル-5-トリアジン等のイミダゾール系硬化剤、1-( $\alpha$ -トリル) ビグアニド、2, 6-キシリルビグアニド等のビグアニド系硬化剤、BF<sub>3</sub>-モノエチルアミン錯体、BF<sub>3</sub>-トリエタノールアミン錯体等の三フッ化ホウ素アミノ錯体、フッ化ホウ素酸アミン塩、アミンイミド型硬化剤 (エビキュアYPH-201 油化シェルエポキシ社製)、ジシアンジアミド等が挙げられる。これらエポキシ樹脂硬化剤 (f) は潜在性の硬化剤を用いることが好ましく、単独でまたは2種以上組み合わせる用いられる。またこれらの添加量は特に限定さ

17

—549—

18

れないが、ソルダマスクの耐溶剤性の点から光重合性不飽和化合物(a) 100重量部に対して0.5~10重量部の範囲で含有されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は他の光重合性化合物を含有してもよい。他の光重合性化合物としては例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート/2-ヒドロキシエチルアクリレート(1/2モル比)反応物イソシアナートエチルメタクリレート/水(2/1モル比)反応物等が挙げられる。また特開昭53-56018号公報に示される光重合性化合物を用いることもできる。しかし、これら他の光重合性化合物の含有量は、耐熱性の保持上から光重合性不飽和化合物(a)に対して10重量%以下であることが好ましい。

更に本発明の感光性樹脂組成物は他の副次的成分を含有していてもよい。副次的成分としては、高分子結合剤、熱重合防止剤、染料、顔料、塗工

性向上剤、消泡剤、難燃剤、密着性向上剤等が挙げられる。

本発明になる感光性樹脂組成物は、光重合性不飽和化合物(a)、活性光により遊離ラジカルを生成する増感剤および/または増感剤系(b)、疎水化微粒状充填剤(c)、有機粘土および/または疎水化超微粒状シリカ(d)、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種(e)ならびにエポキシ樹脂硬化剤(f)をすべて配合し、ニーダー、ディゾルバー等の攪拌機で攪拌混合して得ることができるが、好ましくは三本ロール、ボールミル、コロイダルミル等の高剪断力によるつぶし力を使用する分散機を用いて分散混合して得られる。

また、光重合性不飽和化合物(a)、疎水化微粒状充填剤(c)、有機粘土および/または疎水化超微粒状シリカ(d)、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種(e)ならびにエポキシ樹脂硬化剤(f)を配合し、ニーダー、ディゾルバー等の攪拌機

19

で攪拌混合、好ましくは三本ロール、ボールミル、コロイダルミル等の分散機を用いて分散混合し、得られたものに増感剤および/または増感剤系(b)を加え、再度攪拌機で攪拌混合して得ることができる。

さらに光重合性不飽和化合物(a)、疎水化微粒状充填剤(c)、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種(e)ならびにエポキシ樹脂硬化剤(f)を配合し、ニーダー、ディゾルバー等の攪拌機で攪拌混合、好ましくは三本ロール、ボールミル、コロイダルミル等の分散機で分散混合し、得られたものに、光重合性不飽和化合物(a)と有機粘土および/または疎水化超微粒状シリカ(d)を配合して同様に攪拌混合、好ましくは分散混合したものを加え、さらにこれに増感剤および/または増感剤系(b)を加え、攪拌機で攪拌混合して得ることができる。

感光性樹脂組成物の経時的に安定な揺動性を得るためには、光重合性不飽和化合物(a)、疎水

20

化微粒状充填剤(c)、シラン系、チタネート系およびアルミニウム系カップリング剤の少なくとも1種(e)ならびにエポキシ樹脂硬化剤(f)を同時に分散混合し、これに有機粘土および/または疎水化超微粒状シリカ(d)を加えて、攪拌混合することが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、ロールコート法、フローコート法、スクリーン印刷法等の常法により、加工保護すべき基板上に直接塗工し、厚さ10~150 $\mu$ mの感光層を容易に形成することができる。塗工にあたり必要ならば組成物を溶剤に溶解させて行うこともできる。溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、塩化メチレン、1,1-トリクロロエタン等を挙げることができる。

こうして形成された感光層の露光および現像は常法により行われる。すなわち、光源として超高圧水銀灯、高圧水銀灯等を用い、感光性樹脂組成

21

—550—

22

物の層上に直接またはポリエチレンテレフタレートフィルム等の透明フィルムを介し、ネガマスクを通して像的に露光する。露光後透明フィルムが残っている場合には、これを剥離した後現像する。

現像処理に用いられる現像液は露光部にダメージを与えず、未露光部を選択的に溶出するものであればその種類については特に制限はない。現像液としては、例えば1, 1, 1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また1, 1, 1-トリクロロエタン等を主成分とする洗浄剤、例えばスリーワンEX（東亜合成化学社製）を使用することもできる。

上記の方法で得られた像的な保護被膜は、通常のエッチング、めっき等のための耐食膜としての特性を持っているが、現像後に活性光の露光および80～200℃での加熱処理を行うことにより、密着性、耐熱性、耐溶剤性等の特性を向上でき、ソルダマスクとしての特性を満足する永久的な保護膜が得られる。これらの活性光の露光および加熱処理の順序はどちらが先でもよい。

23

キシ樹脂EOCN102（エポキシ当量230）1095部およびメチルセロソルブアセテート800部を加え、攪拌しながら60℃に昇温し、均一に溶解させた。反応温度を60℃に保ちながら、これに約1時間かけてアクリル酸69部、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム7部、p-メトキシフェノール3部およびメチルセロソルブアセテート100部からなる溶液を滴下し、滴下後2時間かけて80℃に昇温して、80℃で約15時間攪拌を続け反応系の酸価を1以下にした。

次いで温度を60℃に低下させ、反応温度を60℃に保ちながら約3時間かけてオクタデシルイソシアナート309部、ジブチルチンジラウレート0.5部、メチルセロソルブアセテート100部からなる溶液を滴下した。滴下後、約5時間かけて徐々に反応温度を80℃まで昇温した後、約1時間攪拌を続け、不揮発分60重量%のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/オクタデシルイソシアナート（酸当量/エポキシ当量比=0.2、イソシアナート当量/水酸基当

（実施例）

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は重量部を意味する。

実施例1

（1）光重合性不飽和化合物の合成

第1表

A. オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、 日本化薬社製EOCN102（エポキシ当量 230）		1095部
メチルセロソルブアセテート		800部
B. アクリル酸		69部
塩化ベンジルトリメチルアンモニウム		7部
p-メトキシフェノール		3部
メチルセロソルブアセテート		100部
C. オクタデシルイソシアナート		309部
ジブチルチンジラウレート		0.5部
メチルセロソルブアセテート		100部

温度計、攪拌装置、冷却管および滴下器が設けられた、加熱および冷却可能な5ℓの反応器に、第1表に示すオルソクレゾールノボラック型エポ

24

量比=1.1）系光重合性不飽和化合物の溶液（i）を得た。

（2）感光性樹脂組成物の調整

光重合性不飽和化合物の溶液（i）83部（不揮発分50部）に2, 4-ジエチルチオキサントン1.5部、安息香酸イソブチル2部、疎水化シリカ粉CRS-2101-41（γ-グリンドキシプロビルトリメトキシシランで疎水化した微粒子シリカ、平均粒径1.2μm、龍森社製）30部、シラン系カップリング剤A-186（β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、日本ユニカー社製）0.3部、エポキシ樹脂硬化剤2E4MZ-CN（1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、四国化成工業社製）1.4部、およびフタロシアニングリーン0.15部を配合し、三本ロールで分散混合させ、これに光重合性不飽和化合物の溶液（i）33部に疎水化超微粒状シリカアエロジルR-202（アエロジル150をシリコンオイルで疎水化したもので疎水化度約70、日本アエロジル社製）4部を

25

—551—

26

配合し、三本ロールで分散混合させたものを加え、攪拌混合し、本発明の感光性樹脂組成物の溶液(1)を調製した。

### (3) 硬化被膜の形成

感光性樹脂組成物の溶液(1)を、1週間室温で保管した後、スルーホールを有する銅回路基板にフローコートを用いて塗布し、室温で20分、80℃で20分間乾燥し、厚さ40μmの感光層を形成した。次いでネガマスクを通してオーク製作所社製、フェニックス3000型露光機を用い、200mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。露光後80℃で5分間加熱し、常温で30分放置した後、1, 1, 1-トリクロロエタンを用いて20℃で90秒間スプレー現像した。ついで東芝電材社製、東芝紫外線照射装置(定格電圧200V、定格消費電力7.2KW、適合ランプH5600L/2、ランプ本数1本)を使用し、1J/cm<sup>2</sup>で照射した後、150℃で30分間加熱処理してネガマスクに相応する寸法精度の優れたソルダマスクを得た。このソルダマスクは耐冷熱衝撃性に優れ、ロジン系フラ

ックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理し、更にトリクレンで25℃、10分間清浄化処理した後、MIL-STD-202E107D条件B(-65℃30分間、常温5分以内、125℃30分間)、50サイクルの冷熱衝撃試験でクラックの発生および被膜の剥がれは認められず、長期間の信頼性が非常に優れていることがわかった。

また、スルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部近くまで被膜が厚いことが見出された。

### 比較例1

実施例1(2)の感光性樹脂組成物の調製で疎水化微粒状充填剤を疎水化していないシリカ粉5X(平均粒径1.2μm、龍森社製)に換えた以外は実施例1と同様に行ない、ソルダマスクを得た。このソルダマスクにロジン系フラックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理したところ、スルーホールランド部が数ヶ所半田に侵されていた。また実施例

27

1と同様にスルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部付近の被膜が実施例1の被膜よりかなり薄いことが見出された。

### 比較例2

実施例1(2)の感光性樹脂組成物の調製で疎水化超微粒状シリカを疎水化していないアエロジル200(日本アエロジル社製)に換えた以外は実施例1と同様に行ない、ソルダマスクを得た。このソルダマスクにロジン系フラックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理したところ、スルーホールランド部が数ヶ所半田に侵されていた。また実施例1と同様にスルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部近辺の被膜が実施例1の被膜よりかなり薄いことが見出された。

### 比較例3

実施例1(2)の感光性樹脂組成物の調製でシラン系カップリング剤を除いた以外は実施例1と

28

同様に行ないソルダマスクを得た。このソルダマスクにロジン系フラックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理したところ、スルーホールランド部が数ヶ所半田に侵されていた。また実施例1と同様にスルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部近辺の被膜が実施例1の被膜よりかなり薄いことが見出された。

### 実施例2

#### (1) 光重合性化合物の合成

温度計、攪拌装置、冷却管および滴下器の付いた加熱および冷却可能な5ℓの反応器に、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂日本化薬社製EON104(エポキシ当量230)1095部、メチルセロソルブアセテート600部を加え、攪拌しながら60℃に昇温し、均一に溶解させた。反応温度を60℃に保ちながら、これに約1時間かけてメタクリル酸3.68部、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム7部、p-メドキシフェノール3部、メチルセロソルブアセテート10

29

—552—

30



0部からなる溶液を滴下し、滴下後2時間かけて80℃に昇温して、80℃で約15時間攪拌を続け反応系の酸価を1以下にした。

次いで温度を60℃に低下させ、反応温度を60℃に保ちながら約3時間かけてイソシアナートエチルメタクリレート287部、ジブチルチンジラウレート0.5部、メチルセロソルブアセテート100部からなる溶液を滴下した。滴下後、約5時間かけて徐々に反応温度を80℃まで昇温した後、約1時間攪拌を続け、不揮発分69重量%のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂/メタクリル酸/イソシアナートエチルメタクリレート(酸当量/エポキシ当量比=0.8、イソシアナート当量/水酸基当量比=0.88)系光重合性不飽和化合物の溶液(ii)を得た。

#### (2) 感光性樹脂組成物の調整

光重合性不飽和化合物の溶液(ii)72.5部(不揮発分50部)に、2,4-ジエチルチオキサン1.5部、安息香酸イソブチル2部、疎水化シリカ粉CRS-2101-41(γ-グリシドキ

シプロビルトリメトキシシランで疎水化した微粒子シリカ、平均粒径1.2μm、龍森社製)30部、シラン系カップリング剤KBM-403(γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、信越化学工業社製)0.3部、エポキシ樹脂硬化剤C11Z-A21NE(2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシル-イミダゾリル-(1)')-エチル-s-トリアジン、四国化成工業社製)1.4部、およびフタロシアニングリーン0.15部を配合し、三本ロールで分散混合させたものに、光重合性不飽和化合物の溶液(ii)29部に有機粘土ベントン(BENTON)SD-2(NL Chemicals/NL Industries Inc社製)2部を配合し、三本ロールで分散混合させたものを加え、攪拌混合し、本発明の感光性樹脂組成物の溶液(II)を調製した。

#### (3) 硬化被膜の形成

感光性樹脂組成物の溶液(II)を用いて実施例1(3)と同様にしてソルダマスクを得、半田付け処理をしたところ、得られたソルダマスクは解

3 1

像度および耐冷熱衝撃性に優れ、また半田付け処理後の冷熱衝撃試験でもクラックの発生および被膜の剥がれは認められず、長期間の信頼性が非常に優れていることが示される。

また実施例1と同様にスルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部近くまで、被膜が厚いことが見出された。

#### 比較例4

実施例2(2)の感光性樹脂組成物の調製で疎水化微粒状充填剤を疎水化していないシリカ粉5X(平均粒径1.2μm、龍森社製)に換えた以外は実施例2と同様に行ないソルダマスクを得た。このソルダマスクにロジン系フラックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理したところ、スルーホールランド部が数ヶ所半田に侵されていた。また実施例2と同様にスルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部近辺の被膜が実施例2の被膜よりかなり薄いことが見出された。

3 2

#### 比較例5

実施例2(2)の感光性樹脂組成物の調製で疎水化超微粒状シリカを疎水化していないアエロジル200(日本アエロジル社製)に換えた以外は実施例2と同様に行ないソルダマスクを得た。このソルダマスクにロジン系フラックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理したところ、スルーホールランド部が数ヶ所半田に侵されていた。また実施例2と同様にスルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、スルーホールランドコーナ部近辺の被膜が実施例2の被膜よりかなり薄いことが見出された。

#### 比較例6

実施例2(2)の感光性樹脂組成物の調製でシラン系カップリング剤を除いた以外は実施例2と同様に行ないソルダマスクを得た。このソルダマスクにロジン系フラックスA-226(タムラ化研社製)を用いて、260℃で10秒間、半田付け処理したところ、スルーホールランド部が数ヶ所半田に侵されていた。また実施例2と同様にス

3 3

—553—

3 4

ルーホール断面を電子顕微鏡で観察すると、ルーホールランドコーナ部近辺の被膜が実施例2の被膜よりかなり薄いことが見出された。

(発明の効果)

本発明になる感光性樹脂組成物は、経時安定性の良好な揺変性を有し、ルーホールおよび配線回路が形成された配線板上に塗布された場合、ルーホールランド部、ランドコーナ部、配線回路上および回路コーナ部に均一な被膜を形成することができる。

また本発明の感光性樹脂組成物は1, 1, 1-トリクロルエタン等の難燃性現像液により現像でき、解像度および耐熱性に優れたソルダマスクを形成することができる。しかも写真法により厚膜のソルダマスクを形成することができる。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いて得られる保護被膜は、トリクレン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、トルエン等の有機溶剤に充分耐え、酸性水溶液またはアルカリ水溶液にも耐えることができ、耐熱性、機械的特性

にも優れているので、エッチング、めっき等のための耐食膜、ソルダマスク等の永久的な保護膜として使用することができ、化学的、物理的特性に優れ、このため多層印刷配線板の層間絶縁層、感光性接着剤、塗料、プラスチックレリーフ、印刷版材料、金属精密加工材料等にも用いることができる。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦



DERWENT-ACC-NO: 1988-349783

DERWENT-WEEK: 198849

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:           Photosensitive resin compsn. used in PCB - contg.  
                  photopolymerisable monomer, obtd. from novolak-epoxy!  
                  resin and isocyanate, sensitiser, hydrophobic particles,  
                  organic clay etc.

PRIORITY-DATA: 1987JP-0096008 (April 17, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63261253 A	October 27, 1988	N/A	010	N/A

INT-CL (IPC): G03C001/68

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63261253A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises components (a)-(f). (a) Photopolymerisable unsatd. cpd. obtd. by the reaction of novolak type epoxy resin and unsatd. carboxylic acid in the range of 0.1-0.98 of acid equiv./epoxy equiv.) with isocyanate in the range 0.1-1.2 of isocyanate equiv./OH-equiv. (b) Sensitiser which forms a free radical by an active light. (c) Hydrophobised fine particle. (d) Organic clay and/or hydrophobised ultra-fine silica particle. (e) At least one of **coupling agent** (silanes, **titanates**, Al-based). (f) Epoxy resin type curing agent.

(a) Novolak type epoxy resin is commercially available type. (b) is 2-ethylanthraquinone, diacetyl benzyl, etc. (c) is talc, silica, CaCO<sub>3</sub>, etc.

USE/ADVANTAGE - Used for printed circuit plate (**solder mask**, resist for chemical plating, et). Product gives an excellent protective film with uniform thickness, also stable with time.